Synthesen von 2-Benzyl-naphtalinen

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT

ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von

Paul Hofmann

aus Colmar im Elsaß

1935

Buchdruckerei F. W. Kalbfleisch, Gelnhausen

Referent: Professor Dr. Walther Borsche.

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 1934.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Einleitung und theoretischer Teil 5

Experimenteller Teil 11

I. 2-Benzyl-naphtalin.

a) 2-Benzyl-naphtalin aus α-Phenacyl-zimtsäure . . 11
b) 2-Benzyl-naphtalin aus β,β-Di-benzyl-propionsäure . 13
c) 2-Benzyl-naphtalin aus 2-Benzoyl-naphtalin . . 14
d) 1-Phenyl-2-benzyl-naphtalin aus 2-Benzyl-tetralon . 14

II. 2-Benzyl-6,7-dimethoxy-naphtalin.

a) aus β-Benzal-β-veratroyl-propionsäure. . . . 15
b) aus α-Benzal-β-veratroyl-propionsäure. . . . 18

III. 2-Benzyl-7-methoxy-1-oxo-tetralin . . 22

IV. a) 2-(4-Methoxybenzyl)-1-oxo-tetralin . . 23
b) 2-Methylendioxybenzyl-1-oxo-tetralin . 24

V. Über die Kondensation von β-(3,4-Dimethoxy-benzoyl)-buttersäure mit Aldehyden . . 25

VI. γ-Aryl-buttersäuren aus γ-Aryl-γ-oxo-buttersäuren durch katalytische Hydrierung . . . 26

Anhang: Tabellarische Zusammenstellung der Formeln.

Blatt I: 2-Benzyl-naphtalin.

Blatt II: 2-Benzyl-6,7-dimethoxy-naphtalin.

Blatt III: 1) 2-Benzyl-7-methoxy-1-oxo-tetralin,
2) 2-(4-Methoxybenzyl)-1-oxo-tetralin,
3) β-Dimethoxybenzoyl-buttersäure.

Blatt IV: Katalytische Hydrierung einiger γ-Aroyl-propionsäuren.

Theoretischer Teil.

Vor einer Reihe von Jahren hat Borsche[1]) gezeigt, daß β-Benzoyl-propionsäure und ihre Substitutionsprodukte mit aromatischen Aldehyden je nach den Versuchsbedingungen 2 verschiedene Typen von ungesättigten Säuren liefern. Erhitzt man zum Beispiel β-benzoyl-propionsaures Natrium mit Benzaldehyd und Essigsäure-anhydrid, so reagiert das α-ständige Methylen und es entsteht Benzal-phenyl-crotonlakton (I, a1)[2]), das durch Alkali zu α-Phenacyl-zimtsäure aufgespalten wird (I, a2). Wendet man dagegen benzoyl-propionsaures Äthyl und als wasserabspaltendes Mittel Natriumäthylat an, so greift der Aldehyd an dem β-ständigen Methylen an und es bildet sich β-Benzoyl-isocrotonsäure-äthylester (I, b1). Beide Säuren lassen sich katalytisch leicht zu den gesättigten Ketonsäuren α-Benzyl-benzoyl-propionsäure (I, a3) und β-Benzyl-benzoyl-propionsäure (I, b2) reducieren und diese nach Clemmensen weiter zu den entsprechenden Phenyl-benzyl-buttersäuren (I, a4 und I, b3). Die Buttersäuren mußten sich zu Tetralonen cyklisieren und über die Tetraline in 2-Benzyl-naphtalin verwandeln lassen. Damit war ein neues Verfahren zur Synthese von 2-Benzyl-naphtalin gegeben, dessen experimentelle Durchführung zahlreiche Abänderungsmöglichkeiten bietet. Von ihnen seien als wichtigste folgende angeführt:

1) Man kann bei dem Aufbau der γ-Ketonsäure anstatt des Benzols seine Homologen und Substitutionsprodukte, ferner Naphtalin und andere polycyklische aromatische Kohlenwasserstoffe verwenden.
2) Man kann das einfache Bernsteinsäure-anhydrid durch die Anhydride mono-substituierter Bernsteinsäuren ersetzen.
3) Man kann die verschiedensten aromatischen Aldehyde mit der γ-Ketonsäure kondensieren.
4) Man kann die als Zwischenstufe auftretenden Tetralone mit Organo-Mg-verbindungen umsetzen und so α-substituierte β-Benzyl-naphtaline gewinnen.

---

[1]) Borsche, B 47,1109 ff (1914).

[2]) Die Formeln sind unter diesen Kennzeichen am Schluß der Arbeit auf herausklappbaren Blättern tabellarisch zusammengestellt.

Ich habe auf Vorschlag von Herrn Prof. Borsche die neue Synthese an einigen Beispielen praktisch erprobt und zwar habe ich dabei als Ausgangsmaterialien neben Benzoyl-propionsäure 4-Methoxy-benzoyl-propionsäure und 3,4-Dimethoxy-benzoyl-propionsäure benutzt, von Aldehyden vor allem Benzaldehyd und Anisaldehyd. Ferner habe ich einige Versuche mit β-Veratroyl-buttersäure (V, 1) (aus Veratrol und Methyl-bernsteinsäure-anhydrid) angestellt und bin schließlich der Beobachtung, daß sich α-Phenacyl-zimtsäure katalytisch recht glatt bis zur γ-Phenyl-α-benzyl-buttersäure (I, a4) reducieren läßt, experimentell noch etwas weiter nachgegangen, als in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Thema meiner Arbeit nötig gewesen wäre.

I. Synthese des 2-Benzyl-naphtalins (I, a7).

Die Synthese des 2-Benzyl-naphtalins habe ich sowohl von der α-Phenacyl-zimtsäure (I, a2) wie von der β-Benzoyl-isocrotonsäure (I, b1) aus durchgeführt. Im ersten Fall führt sie über die Stufen I, a1, a2, a3, a4, a5, a6, a7, im zweiten Falle über I, b1, b2, b3, b4, I, a6 und I, a7[3]). Von diesen Verbindungen ist I, a4 bereits auf anderem Wege (durch Dekarboxylieren von Benzyl-β-phenyläthyl-malonsäure) von Leuchs[4]) und v. Braun[5]) dargestellt und zu I, a5 cyklisiert worden. J. v. Braun hat auch I, a5 zu I, a6 reduciert, aber bei einem Versuch, I, a6 durch Destillation über dunkelrotglühendes Bleioxyd zu 2-Benzyl-naphtalin zu dehydrieren, nur Naphtalin erhalten. Mir ist die Umwandlung von I, a6 in I, a7 durch rotes Selen bei 280—300° ohne Schwierigkeit gelungen. Zu meiner Ueberraschung schmolz aber das so erhaltene 2-Benzyl-naphtalin bei 58°, während

[3]) Aus der Tatsache, daß das cyklische Kondensationsprodukt (I, a5) aus α-Benzyl-γ-phenyl-buttersäure bei der Clemmensen-Reduktion denselben Kohlenwasserstoff (I, a6) liefert wie das cyklische Keton (I, b4) aus β-Benzyl-γ-phenyl-buttersäure, folgt in Uebereinstimmung mit den bereits von Leuchs und von v. Braun geführten Beweisen, daß bei der Cyklisierung von α-Benzyl-γ-phenyl-buttersäure ein Tetralon entsteht und nicht, was auch möglich wäre, ein Hydrindon (I, a5a). Denn bei der Cyklisierung der β-Benzyl-γ-phenyl-buttersäure kann, gleichgültig, nach welchem Ring sie erfolgt, immer nur ein 6 Ring gebildet werden.

[4]) Leuchs, B 61,144 (1928).

[5]) v. Braun, B 61,441 (1928).

dieser FP. in der Literatur für 1-Benzyl-naphtalin angegeben wird, für das ebenfalls bereits verschiedentlich beschriebene 2-Benzyl-natphtalin dagegen der FP. 35°. Diese Angaben widersprechen der bekannten Erfahrung, nach der Monosubstitutionsprodukte des Naphtalins, die den Substituenten in 2-Stellung enthalten, höher schmelzen, als die in 1 substituierten Isomeren. Ich habe mir deshalb auf einem, soweit ich übersehe, einwandfreien Wege, ein Präparat von 2-Benzyl-naphtalin dargestellt, indem ich 2-Benzoyl-naphtalin (I, c) (aus β-Naphtoylchlorid und Benzol) durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat zum Kohlenwasserstoff reducierte. So habe ich in der Tat einen bei 58° schmelzenden Kohlenwasserstoff erhalten, der, wie erwartet, mit meinem 2-Benzyl-naphtalin in jeder Beziehung übereinstimmte[6]).

Im Anschluß an diese Synthese habe ich noch aus dem 2-Benzyl-1-oxo-tetralin (I, a5) mit Phenyl-magnesium-bromid das tertiäre Carbinol (I, d1) und aus diesem durch Wasserabspaltung und Dehydrieren in einer Operation das 1-Phenyl-2-benzyl-naphtalin dargestellt (I, d2).

II. Synthese des 2-Benzyl-6, 7-dimethoxy-naphtalins (II, a6).

(Variation des aromatischen Radikals bei der Darstellung der γ-Ketonsäure).

Bei dieser Synthese bin ich von der β-(3, 4-Dimethoxybenzoyl)-propionsäure (II) ausgegangen, die aus Veratrol und Bernsteinsäureanhydrid nach den Vorschriften von Bargellini und Giua[7]) und Haworth und Mavin[8]) leicht zu gewinnen ist. Ich habe die Synthese des zugehörigen 2-Benzyl-naphtalins wiederum auf beiden in Frage kommenden Wegen durchgeführt, nämlich

1) über das Benzal-dimethoxyphenyl-crotonlakton (II, b1) und
2) über die β-Benzal-β-dimethoxybenzoyl-propionsäure (II, a1).

---

[6]) Auf welche Umstände die abweichenden Angaben in der Literatur zurückzuführen sind, wird zur Zeit im hiesigen Institut von Herrn Dr. Manteuffel untersucht.

[7]) Bargellini und Giua C 1912, 1555.

[8]) Haworth und Mavin J. ch. Soc. 1932, 1485.

Die Cyklisierung der beiden Benzyl-γ-dimethoxyphenyl-buttersäuren ließ sich ebenso wie unter I bereits durch Destillation der mit PCl_3 dargestellten, also wohl Phosphorchlorid-haltigen Säurechloride erreichen und zwar bei der α-Benzyl-Verbindung (II, b7) glatter als bei dem β-Benzyl-Derivat (II, a3). Das 2-Benzyl-6, 7-dimethoxy-1-oxo-tetralin (II, b8) habe ich schließlich kristallin erhalten können, während ich die 3-Benzyl-Verbindung (II, a4) bisher nur als zähflüssiges Öl kennen gelernt habe. Ebenso habe ich das 2-Benzyl-6, 7-dimethoxy-tetralin (II, a5) — vielleicht wegen mangelnder Reinheit — noch nicht zur Kristallisation bringen können, wohl aber das 2-Benzyl-6, 7-dimethoxy-naphtalin (II, a6), das nach der Destillation bald erstarrt und in reinem Zustande bei 105—106 schmilzt[8a]).

III. Synthese des

a) 2-Benzyl-7-methoxy-1-oxo-tetralins (III, 5)

(Variation des aromatischen Radikals bei der Darstellung der Ketosäure)

und des b) 2-(4-Methoxy-benzyl)-1-oxo-tetralins (IV, a4)

(Variation des Aldehydes bei der Darstellung der Phenacylzimtsäure).

Die Synthese a) geht aus von der ebenfalls bereits von Bargellini und Giua beschriebenen β-Anisoyl-propionsäure (aus Anisol und Bernsteinsäure-anhydrid). Ihr Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid in guter Ausbeute Benzal-(4-methoxyphenyl-)-crotonlakton (III, 1), das durch Erwärmen mit Natriumkarbonatlösung zur 4-Methoxy-phenacyl-zimtsäure (III, 2) aufgespalten wird. Die Säure wird katalytisch zur Dihydroverbindung (III, 3) und weiter nach Clemmensen zur α-Benzyl-γ-(4-methoxyphenyl-)-buttersäure (III, 4) reduciert, und das rohe Säurechlorid schließlich durch Destillation zu dem prachtvoll kristallisierenden Tetralon (III, 5), FP = 121° cyklisiert.

[8a]) Im Zusammenhang mit diesen Versuchen habe ich durch Kondensation von Dimethoxy-benzoyl-propionsäure mit Anisaldehyd und Piperonal noch Anisal- und Piperonyliden-(3,4-dimethoxyphenyl-)crotonlakton dargestellt (II, d1 und II, d2) und die α-Dimethoxy-phenacyl-zimtsäure mit 1 Mol Benzaldehyd zu α, β-Di-benzal-veratroyl-propionsäure kondensiert (II. c.)

Auch die isomere Verbindung (IV, a4), die ich in gleicher Weise vom Anisal-phenyl-croton-lakton (IV, a1) (aus Benzoyl-propionsäure und Anisaldehyd) gewann, ist fest (FP = 65°).

Beide Stoffe sind leicht rein zu erhalten. Ihre Umwandlung in die zugehörigen Naphtaline dürfte keine besonderen Schwierigkeiten mehr bieten. Ich habe deshalb vorläufig darauf verzichtet und statt dessen versucht, durch Kondensation der bereits von Borsche und Niemann[9]) dargestellten β-Veratroyl-buttersäure (V, 1) mit Benzaldehyd über die üblichen Zwischenstufen hinweg zu 2-Benzyl-3-methyl-6, 7-dimethoxy-naphtalin zu gelangen. Leider waren die Kondensationsprodukte dieser Säure mit Benzaldehyd und Piperonal so schlecht zu reinigen, daß weitere Versuche damit aussichtslos waren.

γ-Aryl-butter-säuren aus γ-Aryl-γ-oxo-buttersäuren und verwandten Stoffen durch katalytische Hydrierung.

Meine Versuche über das Verhalten der γ-Aryl-γ-oxo-buttersäuren und verwandter Stoffe bei der katalytischen Hydrierung mit Palladium-Tierkohle erstreckten sich auf :

I : a) Phenacyl-zimtsäure (I, a2)
α-Phenacyl-4-methoxy-zimtsäure (IV, a2)
α-Phenacyl-3, 4-methylendioxy-zimtsäure (IV, b2)
b) α-Benzal-β-veratroyl-propionsäure (II, b2)
β-Benzal-β-veratroyl-propionsäure (II, a1)
4-Methoxy-phenacyl-zimtsäure (III, 2)
β-Benzal-benzoyl-propionsäure (I, b1)

II : Benzal-phenyl-crotonlakton (I, a1)
Benzal-3, 4-dimethoxy-phenyl-crotonlakton (II, b1)

III : α-Phenacyl-β-furyl-acrylsäure

IV : β-Benzoyl-propionsäure
β-Anisoyl-propionsäure
β-Veratroyl-propionsäure

V : 2-Benzyl-1-oxo-tetralon (I, a5)
3-Benzyl-6, 7-dimethoxy-1-oxo-tetralon (II, a4)

VI : α-Hydrindon.

Die Versuche haben folgendes ergeben :

[9]) Borsche und Niemann, A 502,268 (1933).

I. Die Stoffe unter I: a) absorbieren 3 Mol H_2 und gehen über in die zugehörigen Buttersäuren.

Die Stoffe unter Ib) absorbieren 1 Mol H_2 unter Bildung der Dihydrosäuren.

II. Die beiden Crotonlaktone absorbieren 3 Mol H_2 und liefern die Buttersäuren.

III. Bei der Hydrierung von III kam die H_2-Aufnahme nach Verbrauch von 4 Mol H_2 zum Stillstand.

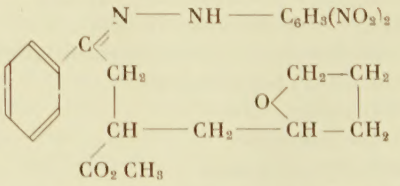
IV. Benzoyl- und Anisoyl-propionsäure ergaben unter Aufnahme von 2 Mol H_2 die Buttersäuren, während die Veratroyl-propionsäure unverändert zurückgewonnen wurde.

V. Die beiden 1-Oxo-tetraline blieben unangegriffen.

VI. α-Hydrindon, von dem mir zufällig ein Präparat zur Verfügung stand, ging unter Aufnahme von 2 Mol H_2 in Hydrinden über.

Zur Ableitung einer Gesetzmäßigkeit reichen diese vorläufigen Versuche augenscheinlich noch nicht aus. Ich möchte deshalb hier nur folgendes dazu bemerken: Die Beobachtung, daß Benzal-phenyl-crotonlakton und Benzal-dimethoxy-phenyl-crotonlakton sich so leicht zu den Buttersäuren reducieren lassen, stimmt überein mit einer Angabe von Jacobs und Scott[10]). Nach dieser lassen sich ungesättigte Laktone, in denen die Äthylenbindung von dem Kohlenstoffatom ausgeht, das den Laktonsauerstoff trägt, katalytisch zu „Desoxysäuren" reducieren.

Über die Reduktion der α-Phenacyl-β-furyl-acrylsäure ist folgendes zu sagen: Das Reduktionsprodukt war nicht einheitlich. Es lieferte mit einer Lösung von 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin in salzsaurem Methanol geringe Mengen eines Stoffes, von der Zusammensetzung $C_{22}H_{24}O_7N_4$. Diese Formel ist vermutlich folgendermaßen aufzulösen:



Das heißt: Ein Teil des Ausgangsmaterials hat 1 Mol H_2 an die Äthylenbindung des Acrylsäurerestes angelagert, 2 weitere Mol H_2 an den Furankern. Die entstandene γ-Ketonsäure hat in methanolisch-salzsaurer Lösung nicht nur mit 2,4-Dinitrophenyl-hy-

[10]) Jacobs und Scott, C 1930 II 3738.

drazin reagiert, sondern ist gleichzeitig auch verestert worden. In dem Rest des Reduktionsproduktes dürfte eine Gemisch der gesättigten Oxysäure und der zugehörigen Buttersäure vorgelegen haben.

Experimenteller Teil.

I: Synthese des 2-Benzyl-naphtalins.

Ia: aus α-Phenacyl-zimtsäure.

α-Phenacyl-hydrozimtsäure (Ia 3): Phenacyl-zimtsäure[1]), dargestellt aus dem Benzal-phenyl-crotonlakton durch Aufspaltung mit Soda (Borsche, loc. cit.: Benzoyl-propionsaures Natrium wird mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid bei Wasserbadtemperatur zu dem Lakton kondensiert), wird in der 25fachen Menge Essigester gelöst und mit Palladium-Tierkohle als Katalysator hydriert, bis die berechnete Menge H_2 aufgenommen ist: 8 g = $^3/_{100}$ Mol nehmen 730 ccm H_2 auf, ber.: 690 ccm H_2. Beim Abdestillieren des Essigesters hinterbleibt ein dickes Öl, das schnell erstarrt. Es liefert nach dem Umkristallisieren aus Methanol weiße Nadeln vom FP. 169—172°.

21,5 mg Sbst.: 60,0 mg CO_2, 11,8 mg H_2O.

$C_{17}H_{16}O_3$ Ber.: C 76,07% H 6,01%
Gef.: C 76,11% H 6,14%.

α, β-Di-benzyl-propionsäure (Ia4): 1,7 g Phenacyl-hydrozimtsäure wird nach Clemmensen reduciert: Sie werden in 20 ccm CH_3OH gelöst, so daß die Säure auf Zusatz der HCl nicht ausfällt, und mit 5 g amalgamiertem Zink und 20 ccm HCl konc. 5 Stunden auf dem Drahtnetz gekocht. Nach Zugabe von Wasser wird das Methanol abgedampft. Da sich aus der stark salzsauren Zinkchloridlösung die Säure mit Äther nur zum kleinen Teil ausschütteln läßt, weil die Chlorzinklösung den Äther stark löst, wird Chloroform oder Methylenchlorid dazu verwendet. Das ölige Reduktionsprodukt, ein Gemisch von Säure und Ester, wird nach dem Verjagen des Lösungsmittels verseift, die

[1]) Das Dinitrophenyl-hydrazon der Phenacyl-zimtsäure wird, da es schwer löslich ist, mit Chloroform extrahiert: rotgelbes Pulver, das bei 216° unter Schwarzfärbung und Zersetzung schmilzt.
36,2 mg Sbst.: 4,00 ccm N_2 (24°, 757 mm).
$C_{23}H_{18}N_4O_6$ Ber.: N 12,55% Gef.: N 12,65%.

Säure in Äther aufgenommen und mit $CaCl_2$ getrocknet. Die Säure, ein gelbliches Öl, geht bei 1 mm bei 198° konstant über, wird beim Anreiben mit Methylenchlorid kristallin und zeigt dann den FP. übereinstimmend mit den Angaben von Leuchs[2]) 53 bis 56°.

25,8 mg Subst. : 75,1 mg CO_2, 16,1 mg H_2O.

$C_{17}H_{18}O_2$ Ber. : C 80,27% H 7,13%
Gef. : C 79,92% H 6,98%.

In der Folge habe ich alle Reduktionen nach Clemmensen in dieser Weise durchgeführt.

2-Benzyl-tetralon (I, a5) :

1) Aus dem Säurechlorid durch Aluminiumchlorid:

2 g α, β-Di-benzyl-propionsäure werden mit einem Überschuß (5 g) PCl_5 behandelt. Nach Abjagen des überschüssigen PCl_5 im Vacuum wird das rohe Säurechlorid in demselben Kolben in 20 ccm CS_2 gelöst und in der Kälte mit 2 g $AlCl_3$ versetzt, mit dem es sofort so heftig reagiert, daß mit Eis gekühlt werden muß. Aufarbeitung wie üblich. (Zersetzen mit Eis und verd. HCl, Aufnehmen in Chloroform, Waschen mit Wasser, Soda, Wasser, Trocknen mit $CaCl_2$). Das Tetralon destilliert bei 1 mm bei 176° als dickes grüngelbes Öl, das nach einiger Zeit erstarrt. Ausbeute ca. 50% der Theorie. Nach mehrfacher Destillation ist das Tetralon farblos und hat den FP 53—54°, übereinstimmend mit Leuchs (loc. cit.: FP 53—54,5°). Das Dinitro-phenylhydrazon schmilzt, aus Methanol umkristallisiert, bei 198 bis 199°. Es stimmt zwar in Farbe, Kristallform und FP. mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin überein, der Mischschmelzpunkt mit diesem liegt aber jedoch bei 180—190°.

32,6 mg Sbst. : 3,85 ccm N_2 (24°, 765 mm).

$C_{23}H_{20}O_4N_4$ Ber. : N 13,49% Gef. : N 13,66%.

2) Durch Destillation des rohen Säurechlorides:

Bei der Destillation des Säurechlorides, das ich für die Cyklisierung nach 1) reinigen wollte, bemerkte ich, daß, wohl durch die Gegenwart geringer Mengen von P-verbindungen, Zersetzung unter heftigem Schäumen eintrat. Das Destillat sah aus wie unter 1), schmolz bei 50—52° und gab ein Dinitro-phenylhydrazon vom FP. 196—199°. Mischschmelzpunkt mit dem Dinitro-phenylhydrazon von 1) zeigte, daß es mit diesem identisch war und

[2]) Leuchs B 61,145 (1928) : FP. 54°.

nicht etwa das Dinitro-phenylhydrazon des isomeren Hydrindons (Ia, 5a), das durch Ringschluß zu dem anderen Benzolkern entstehen könnte. Da die Cyklisierung nach dieser Art ca. 80% Ausbeute liefert, habe ich bei weiteren Versuchen immer so cyklisiert.

2-Benzyl-tetralin (I, a6):

2-Benzyl-tetralin, aus 2-Benzyl-tetralon durch Clemmensen-Reduktion gewonnen, siedet unter 13 mm bei 195° in Übereinstimmung mit den Angaben von v. Braun[3]).

2-Benzyl-naphtalin (I, a7).

2 g Tetralin werden mit 5 gr rotem Selen 36 Stunden auf 280 bis 300° erhitzt. Dann wird die Schmelze, ein dunkelbraunes, dickes Öl, in Äther aufgenommen, mit Sodalösung und Wasser gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und destilliert. Das Destillat, das unter 1 mm bei 180° als bräunliches Öl übergeht, erstarrt langsam und schmilzt nach 3maligem Umkristallisieren bei 57—58°.
4,042 mg Sbst.: 13,85 mg CO_2, 2,30 mg H_2O.

$C_{17}H_{14}$	Ber.: C 93,53%	H 6,47%
	Gef.: C 93,45%	H 6,64%.

Ib: β-Benzyl-naphtalin aus β, β-Di-benzyl-propionsäure:

Nach Borsche[4]) wird β-Benzoyl-propionsäure-methylester mit Benzaldehyd und Natriummethylat kondensiert zur β-Benzal-β-benzoyl-propionsäure (I, b1), die weiter katalytisch zu β-Benzyl-β-benzoyl-propionsäure (I, b2) und nach Clemmensen zu β, β-Di-benzyl-propionsäure reduciert wird. (I, b3). 5 g dieser Säure werden nach der oben gegebenen Vorschrift durch Destillation des Säurechlorides cyklisiert zum

3-Benzyl-tetralon (I, b4), das auch nach 3maliger Destillation bei 1 mm bei 140° ein dickes, gelbes Öl bleibt.
23,4 mg Sbst.: 74,2 mg CO_2, 14,4 mg H_2O.

$C_{17}H_{16}O$	Ber.: C 86,40%	H 6,83%
	Gef.: C 86,48%	H 6,88%.

Dinitro-phenylhydrazon, aus $CHCl_3$ + Methanol: rotgelbe Kristalle, FP. 220°.
37,6 mg Sbst.: 4,45 ccm N_2 (25°, 755 mm).

$C_{23}H_{20}O_4N_4$	Ber.: N 13,49%	Gef.: N 13,47%.

---

[3]) v. Braun B 61,442 (1928): KP = 194—195° unter 13 mm.
[4]) Borsche B 47,1109 ff. (1914).

2-Benzyl-tetralin (I, a6)
wird nach der oben gegebenen Vorschrift durch Clemmensen-Reduktion von 2 g 3-Benzyl-tetralon erhalten und erweist sich durch den KP 195° identisch mit den Produkten von S. 12—13 und von v. Braun (loc. cit.). 1 g wird nach gegebener Vorschrift dehydriert zum
2-Benzyl-naphtalin (I, a7),
das unter 1 mm bei 180° siedet und nach 2maligem Umkristallisieren aus Methanol bei 56—58° schmilzt. Der Mischschmelzpunkt mit dem Produkt von Seite 13 ist 56—58°.

Ic: 2-Benzyl-naphtalin aus 2-Benzoyl-naphtalin.

2-Benzoyl-naphtalin. (I, c).
10 g β-Naphtoesäure geben mit 15,5 gr PCl_5 12 gr Säurechlorid (KP. unter 1 mm 140°), die mit 8 g $AlCl_3$ in 20 ccm reinem Benzol 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wie üblich zersetzt und aufgearbeitet werden: Aus der Chloroform-Ätherlösung wird durch mehrmaliges Schütteln mit 2n-Natronlauge ein Teil der Ausgangssäure (4,4 g) zurückgewonnen. Unter 1 mm gehen bei 190—200° 5,3 g über (es bleibt ein geringer Rückstand), die sofort erstarren. (FP. 77–79°) und nach 3 maligem Umkristallisieren bei 83° schmelzen, übereinstimmend mit den Angaben aus der Literatur für das 2-Benzoyl-naphtalin.
2-Benzyl-naphtalin.
1 gr reines Keton wird mit 3 g Hydrazinhydrat 24 Stunden in der Bombe auf 225° erhitzt. Nach der Reduktion schwimmen auf der Flüssigkeit Öltropfen, die durch Impfen kristallin erstarren (0,95 g) und in diesem Zustand bei 53—55° schmelzen. Da sich der FP. nach 2maliger Destillation bei ca. 160 unter 1 mm nicht ändert, wird aus Methanol umkristallisiert, wobei man derbe Rhomben vom FP. 58° erhält. Misch-FP. mit dem Produkt von Seite 13 = 57—58°.

Id: 1-Phenyl-2-benzyl-naphtalin aus 2-Benzyl-tetralon.

In eine Grignardlösung aus 0,48 g Mg und 3,12 g Brombenzol (das Doppelte der ber. Menge) wird eine Lösung von 2,36 g 2-Benzyl-tetralon eintropfen gelassen und wie üblich aufgearbeitet. Dabei wird das rohe 1-Phenyl-2-benzyl-1-oxy-tetralin (I, d1) als braunes Öl erhalten, das ohne weitere Reinigung mit 5 g Selen auf 300° erhitzt wird (30 Stunden). Es bleibt ein Öl, das mit Äther abgetrennt wird und unter 1 mm bei 160

bis 165° übergeht als ein braunes Harz. Durch 2maliges Umkristallisieren aus Methanol lassen sich daraus lange weiße Nadeln von 1-Phenyl-2-benzyl-naphtalin (I, d2) isolieren, die bei 87—88° schmelzen.

Analyse: 21,0 mg Sbst. : 72,4 mg CO_2, 11,7 mg H_2O

$C_{23}H_{18}$ Ber. : C 93,83% H 6,16%
Gef. : C 94,03% H 6,23%.

II. Synthese des 2-Benzyl-6, 7-dimethoxy-naphtalins.

IIa: Aus β-Benzal-β-veratroyl-propionsäure.

Veratroylpropionsäure: (II)

Es wurde zurückgegriffen auf die Angaben von Bargellini und Giua[5]) und Haworth und Mavin[6]) und folgende Methode erprobt:

Veratrol aus Guajakol[7]) : Es wurde mit folgenden Abweichungen von der Vorschrift gearbeitet : 1) muß mindestens 4 Stunden kräftig turbiniert werden, und 2) dürfen die Ansätze 50 g nicht übersteigen, da sonst nur unvollkommen methyliert wird. So wurden aus 44 g Guajakol, 25 g KOH in 43 g Wasser mit 57 g tech. Dimethylsulfat 47,6 g Veratrol erhalten, = 97,3% der Theorie.

In eine Lösung von 74 g Veratrol und 51 g Bernsteinsäureanhydrid in 460 ccm Nitrobenzol werden unter guter Eiskühlung in kleinen Teilen 140 g $AlCl_3$ eingetragen, wobei sich das Gemisch unter starker HCl-Entwicklung stark erwärmt. Nachdem man nach 24-stündigem Stehen bei Raumtemperatur zersetzt und das Nitrobenzol abgeblasen hat, bleibt die Säure als bräunlichweiße Kristallmasse zurück, aus der man die Verunreinigungen durch Umkristallisation aus Methanol entfernen kann; jedoch genügt für die Darstellung des Na-salzes Auskochen mit wenig Methanol, es bleibt eine, von den Schmieren befreite, fast weiße Säure zurück. Enthält die Säure aber Aluminiumsalze, (Veraschen!), löst man sie in überschüssiger Kalilauge und fällt das Al durch Einleiten von CO_2 als $Al(OH)_3$. Nach dem Ansäuern und Trocknen auf Ton erhält man eine Säure vom FP. 162—165° (Angegeben: 160—161°).

---

[5]) C 1912 I 1555.
[6]) J. ch. Soc. 1932 1485.
[7]) C 1929 I 541.

Der Methylester siedet unter 1 mm bei 140°: FP, nach Umkrystallisieren aus Methanol, 87—88°. Die Säure daraus zeigt nach 2maligem Umkristallisiern aus Methanol den FP. 162—165°.

β-Benzal-*β*-veratroylpropionsäure: II, a1.

2,0 g Veratroyl-propionsäure-methylester und 1,1 g Benzaldehyd werden bei 30° in 10 ccm Methanol gelöst und eine Lösung von 0,25 g Natrium in 5 ccm Methanol langsam zugetropft. Dabei darf nicht mit Wasser oder gar Eis gekühlt werden, da sich sonst der schwerlösliche Ausgangsester abscheidet. Nach 24 Stunden wird mit Wasser verdünnt und mit verd. Schwefelsäure kongosauer gemacht. Dabei bildet sich eine Emulsion von Öltröpfchen, die auch nach längerem Stehen nur zum Teil erstarren. Die öligen Verunreinigungen lösen sich spielend in Äther, während die zurückbleibende Säure sich sehr gut in Methanol löst. Sie wird nach dem Auskochen mit Äther aus wenig Methanol umkristallisiert, am besten durch freiwilliges Verdunsten des Lösungsmittels. 3mal umkristallisiert, schmilzt die Säure bei 121—126°, vorher geringe Sinterung bei 117°.

21,3 mg Sbst. : 54,7 mg CO_2, 10,6 mg H_2O.

$C_{19}H_{18}O_5$	Ber. : C 69,91%	H 5,56%
	Gef. : C 70,04%	H 5,56%.

Ich habe bei späteren Versuchen bis zu 25 g Ester auf einmal angesetzt und Ausbeuten bis zu 56% erhalten.

β-Benzyl-*β*-veratroyl-propionsäure: (II, a2).

3,26 g der unges. Säure (= $^1/_{100}$ Mol) werden in 50 ccm Methanol oder Essigester gelöst und nehmen 310 ccm H_2 auf, ber. : 224 ccm H_2. Das Reduktionsprodukt ist schon in der Kälte spielend löslich in Methanol, Essigester, Chloroform, Benzol, Aceton, Eisessig, unlöslich in Wasser, CS_2 und Petroläther 80°. Es wird heiß in wenig Aceton gelöst, heiß mit Petroläther 80° versetzt, bis Trübung entsteht, und das Aceton freiwillig verdunsten gelassen. So erhält man große, drbe Kristalle vom FP. 125—127°.

23,1 mg Sbst. : 59,0 mg CO_2, 12,5 mg H_2O.

$C_{19}H_{20}O_5$	Ber. : C 69,48%	H 6,14%
	Gef. : C 69,66%	H 6,05%.

Die Säure liefert wie alle übrigen in dieser Arbeit beschriebenen *β*-Benzal- oder *β*-Benzyl-substituierten Ketonsäuren kein Dinitrophenylhydrazon. (Sterische Hinderung ?).

β-Benzyl-*γ*-dimethoxyphenyl-buttersäure (II, a3) :

Die Ketosäure wird nach Clemmensen reduciert und bei 1 mm destilliert, wobei bei 220° ein schwach gelb gefärbtes, dickes Öl übergeht, das nicht erstarrt.

22,1 mg Sbst. : 58,6 mg CO_2, 13,5 mg H_2O.

$C_{19}H_{22}O_4$ Ber. : C 72,57% H 7,05%
Gef. : C 72,31% H 6,83%.

Bildung von Tetralin bei der Clemmensen-Reduktion der β-Benzyl-β-veratroyl-propionsäure (Cyklisierung).

Um zu entscheiden, ob analog den Erfahrungen von Borsche und Niemann[8]) bei der Clemmensenreduktion der β-Benzyl-β-veratroyl-propionsäure Cyklisierung und darauffolgende Reduktion zum Tetralin eintritt, habe ich folgenden Versuch gemacht: 10 g der rohen Säure von der Clemmensenreduktion wurden in ätherischer Lösung mit Natriumkarbonatlösung geschüttelt, wobei 7,1 g Säure in letztere gingen. Aus der Ätherlösung erhielt ich nach dem Trocknen und Eindampfen 1,2 g eines neutralen, grüngelben Öles, das ich aber weder durch Analyse noch auf andere Weise als das erwartete Tetralin bestimmen konnte.

3-Benzyl-6, 7-dimethoxy-1-tetralon (II, a4) :

Das mit PCl_3 dargestellte Säurechlorid wird bei der Destillation bei 1 mm cyklisiert[9]), KP 160—180°. Das Destillat ist ein gelbliches Öl, das sich weder in Sodalösung löst, noch mit NH_3 ein Säureamid liefert: es liegt also auch hier bereits das Tetralon vor, das sich zu ca. 50% gebildet hat: aus 8,5 g Säure entstehen 4 g Tetralon, das nicht kristallin wird. Das Dinitrophenyl-hydrazon, rote Flitter, aus Methanol + Petroläther 80°, schmilzt bei 239°.

20,2 mg Sbst. : 46,8 mg CO_2, 9,2 mg H_2O.
34,4 mg Sbst. : 3,37 ccm N_2 (23°, 763 mm).

$C_{25}H_{24}O_6N_9$ Ber. : C 63,00% H 5,08% N 11,76%.
Gef. : C 63,19% H 5,09% N 11,34%.

Der Destillationsrückstand liefert auch noch ein Dinitrophenylhydrazon, das nach Fp, Misch-FP und Zusammensetzung identisch ist mit dem aus dem Destillat erhaltenen.

34,8 mg Sbst. : 3,56 ccm N_2 (23°, 765 mm)

$C_{25}H_{24}O_6N_4$ Ber. : N 11,76% Gef. : N 11,87%.

Die Cyklisierung des rohen Benzyl-dimethoxyphenyl-buttersäurechlorides mit $AlCl_3$ liefert dasselbe Produkt, dessen Dinitrophenylhydrazon bei 236° schmilzt. Das Aufarbeiten der Reaktionsmasse ist aber unbequemer.

---

[8]) Borsche und Niemann A 502,265 (1933) Fußnote 2.

[9]) Die Cyklisierung mit Schwefelsäure gelingt weder in der Wärme, noch in der Kälte, da die Buttersäure dabei oxydiert wird.

2-Benzyl-6, 7-dimethoxy-tetralin (II, a5):

4 g Tetralon werden mit 10 g amalgamiertem Zink 30 ccm rauchender HCl und 20 ccm Methanol 5 Stunden reduciert. Sie ergeben 2,1 g eines Öles, das schwach grün fluoresciert, teilweise erstarrt und sich bei längerem Stehen dunkel färbt. Seine Zusammensetzung entspricht noch nicht ganz der des erwarteten Tetralins:

35,8 mg Sbst.: 103,0 mg CO_2, 19,6 mg H_2O.

$C_{19}H_{22}O_2$	Ber.: C 80,80%	H 7,82%
	Gef.: C 79,15%	H 6,17%.

Ich habe es aber trotzdem ohne weitere Reinigung dehydriert zum 2-Benzyl-6, 7-dimethoxy-naphtalin (II, a6):

2,1 g des Tetralins werden mit 10 g Selen 24 Stunden bei 280—300° dehydriert und wie üblich weiter verarbeitet. Sie ergeben 0,5 g eines zähen braunen Öles, das teilweise fest wird. Es wird 3mal bei 1 mm dest., wobei es bei 180° übergeht, als schwach braunes Öl, das nach dem Erstarren bei 76—85° schmilzt. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Methanol ist der FP. 105—106°. Die Substanz gibt mit Ferrichlorid keine Färbung!

4,499 mg Sbst.: 13,51 mg CO_2, 2,67 mg H_2O.

$C_{19}H_{18}O_2$	Ber.: C 81,97%	H 6,25%
	Gef.: C 81,90%	H 6,64%.

II b) 2-Benzyl-6, 7-dimethoxy-tetralin aus α-Benzal-β-veratroyl-propionsäure:

Benzal-dimethoxyphenyl-crotonlakton (II, b1):

26 g gut getrocknetes, staubfeines veratroylpropionsaures Natrium werden mit 12 g Benzaldehyd und 24 g Essigsäureanhydrid 24 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsprodukt, ein dunkelgelber Kristallkuchen, wird 4mal mit Methanol ausgekocht und der ungelöste Rückstand zur völligen Trennung von Na-acetat aus der Hülse mit $CHCl_3$ oder CH_2Cl_2 extrahiert: Ausbeute 17 g = 55% der Theorie. Man kristallisiert aus Eisessig oder besser aus Essigester um, aus dem das Lakton in großen, glänzenden, gelben Tafeln und Nadeln erhalten wird. FP. 138—140°.

23,6 mg Sbst.: 64,0 mg CO_2, 11,0 mg H_2O.

$C_{19}H_{16}O_4$	Ber.: C 73,99%	H 5,23%
	Gef.: C 73,96%	H 5,33%.

Aufspaltung des Laktones zur α-Benzal-β-veratroyl-propionsäure-II, b2:

3 g Lakton werden eingetragen in eine heiße Lösung von 0,33 g Natrium in 50 ccm Methanol. Dann wird mit Wasser zersetzt und 1 Tag stehen gelassen. Beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure fällt die Säure als ein gelbliches Pulver aus, untermischt mit braunen Knollen, die durch Auskochen mit Methanol entfernt werden. Sie ist unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln außer Eisessig (scheidet aus, da er Rückbildung des Laktons bewirkt) und Aceton, mit dem die Säure aus der Hülse extrahiert wird: Feinkristallines gelbweißes Pulver vom FP. 197—210°.

26,2 mg Sbst. : 63,3 mg CO_2, 13,0 mg H_2O.

$C_{19}H_{18}O_5$ Ber. : C 69,91% H 5,56%
Gef. : C 69,67% H 5,47%.

Diese Art der Aufspaltung liefert viel Harz. Deshalb wird in der Folge (auch bei anderen Laktonen) immer aufgespalten nach Thiele[10]) : Eine Aufschlämmung von 10 g Lakton in 100 ccm Methanol wird heiß in eine Lösung von 10 g Soda in 30 ccm Wasser gegossen und solange gekocht (ca. 3 Stunden), bis die gelbe Farbe des Laktones verschwunden ist. Nach dem Erkalten, Filtrieren und Verdünnen mit Wasser wird mit HCl kongosauer gemacht, wobei weiße Flocken ausfallen, die nach dem Trocknen auf Ton bei 212° schmelzen unter Schwarzfärbung.

α-Benzal-β-veratroyl-propionsäuremethylester (II, b3) :

3 g fein pulverisiertes Lakton werden eingetragen in eine Lösung von 0,23 g Natrium in 23 ccm Methanol. Dabei tritt nicht vollständige Lösung ein, denn ehe das gelbe Lakton völlig verschwunden ist, setzt sich an der Gefäßwand ein weißes Pulver ab. Nach beendeter Umsetzung wird mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei gelbe Flocken ausfallen. Aus Methanol erhielt ich daraus 2,5 g feiner, fiederförmiger, gelblichweißer Kristalle vom FP. 121—122°.

26,7 mg Sbst. : 69,0 mg CO_2, 14,7 mg H_2O.

$C_{20}H_{20}O_5$ Ber. : C 70,56% H 5,92%
Gef. : C 70,48% H 6,16%.

Später habe ich das Lakton eingetragen in die siedend heiße Methylatlösung. Dann muß aber sofort zersetzt werden, damit sich der Ester nicht verseift. So werden aus 6 g Lakton 5,9 g umkrist. Ester gewonnen.

---

[10]) Thiele, A 306,162 (1899).

α-Benzyl-β-veratroyl-propionsäure-methylester (II, b4):

1,7 g Ester nehmen in 50 ccm Essigester 135 ccm H_2 auf. Das Reduktionsprodukt kommt aus viel Methanol in derben weißen Würfeln vom FP. 136—137° heraus.

30,7 mg Sbst.: 78,8 mg CO_2, 17,2 mg H_2O.

$C_{20}H_{22}O_5$	Ber.:	C 70,14%	H 6,48%
	Gef.:	C 70,00%	H 6,26%.

Kondensation des α-Benzal-β-veratroyl-propionsäuremethylesters mit Hydrazin:

1 g Ester und 0,5 g Hydrazinhydrat werden, da sie auf dem Wasserbad nicht reagieren, 6 Stunden in der Bombe auf 120 bis 130° erhitzt. Das Kondensationsprodukt kristallisiert aus viel Methanol in feinen weißen Nadeln vom FP. 173—174°. Die Analyse zeigt, daß Wasser und Methanol ausgetreten sind und ein Pyridazinon (II, b5) entstanden ist:

18,6 mg Sbst.: 48,0 mg CO_2, 10,3 mg H_2O.

24,7 mg Sbst.: 1,94 ccm N_2 (27°, 763 mm).

$C_{19}H_{20}O_3N_2$	Ber.:	C 70,33%	H 6,22%	N 8,63%
	Gef.:	C 70,37%	H 6,18%	N 8,97%.

α-Benzyl-β-veratroyl-propionsäure (II, b6):

5 g Ester werden mit 1,5 g KOH in 5 ccm Wasser und 2 ccm Methanol verseift. Die Säure fällt zuerst schmierig aus, wird aber langsam kristallin. Sie ist spielend löslich in: Methanol, Benzol, Chloroform, CS_2, Aceton, Äther, Essigester und unlöslich in Wasser und Petroläther 80°. Sie wird aus Äther und Petroläther 80° durch freiwilliges Verdunsten umkristallisiert, wobei weiße Nadeln in Büscheln erhalten werden, die bei 138—140° schmelzen.

24,2 mg Sbst.: 61,5 mg CO_2, 13,7 mg H_2O.

$C_{19}H_{20}O_5$	Ber.:	C 69,48%	H 6,14%
	Gef.:	C 69,31%	H 6,33%.

Die Säure liefert ein öliges Dinitrophenylhydrazon.

α-Benzyl-γ-dimethoxyphenyl-buttersäure (II, b7):

Zur Clemmensen-Reduktion benutzte ich zuerst die Säure, dann aber den Ester direkt, da er ja in dem Maße, wie er reduciert wird, in Methanol löslich wird. Der Ansatz wurde auf Säure verarbeitet, die unter 1 mm bei 240° als gelbgrünes, dickes Öl übergeht, das nicht kristallin wird.

25,4 mg Sbst.: 67,5 mg CO_2, 15,9 mg H_2O.

$C_{19}H_{22}O_4$	Ber.:	C 72,57%	H 7,05%
	Gef.:	C 72,47%	H 7,00%.

2-Benzyl-6, 7-dimethoxy-1-tetralon (II, b8):

7,3 g Säure werden mit 15 g PCl_3 umgesetzt und cyklisiert: bei der Destillation unter 1 mm geht bei 195° fast alles als zähes Öl über, das nach dem Erstarren aus Methanol 3 mal umkrist. wird. FP. 143°.

20,5 mg Sbst.: 57,8 mg CO_2, 13,0 mg H_2O.

$C_{19}H_{20}O_3$	Ber.: C 76,98%	H 6,80%
	Gef.: C 76,90%	H 7,09%.

Das Dinitrophenyl-hydrazon bildet sich nur langsam und scheidet sich zunächst als Öl ab, das bald erstarrt. Aus Methanol und $CHCl_3$ umkristallisiert, schmelzen die roten Kristalle bei 227°.

25,0 mg Sbst.: 2,60 ccm N_2 (26°, 750 mm).

$C_{25}H_{24}O_6N_4$ Ber.: N 11,76% Gef.: N 11,72%.

2-Benzyl-6-7-dimethoxy-tetralin (II, a5):

Das Tetralin erweist sich durch seinen KP. 145° unter 1 mm als identisch mit dem Tetralin aus 3-Benzyl-dimethoxy-1-tetralon. Ich habe deshalb darauf verzichtet, es zum 2-Benzyl-6,7-dimethoxy-naphtalin zu dehydrieren.

II c) α, β-Di-benzal-veratroyl-propionsäure (II, c):

3,06 g Benzal-dimethoxyphenyl-crotonlakton werden auf einmal eingetragen in eine heiße Lösung von 0,25 g Na. und 2 g Benzaldehyd in 50 ccm Methanol. Die Lösung ist gelbbraun und nicht völlig klar. Am anderen Morgen wird von dem wenigen feinen Schlamm abfiltriert und das rotbraune Filtrat mit Wasser und verd. HCl kongosauer gemacht. Dabei entsteht eine gelbweiße Emulsion, aus der sich bald Öltropfen abscheiden, die nach 4 Stunden kristallin werden. Die Säure ist unlöslich in allen Lösungsmitteln außer in viel Eisessig, aus dem sie langsam in gelbweißen, feinen Kristallen ausfällt vom FP = 210—211°.

23,3 mg Sbst.: 64,2 mg CO_2, 11,5 mg H_2H.

$C_{26}H_{25}O_5$	Ber.: C 75,33%	H 5,35%
	Gef.: C 75,15%	H 5,52%.

Bei der Hydrierung, zu der ich wegen der Unlöslichkeit der Säure eine Lösung ihres Na-Salzes in Wasser verwandte, nahmen 1,3 g 175 ccm H_2 auf, ber.: 150 ccm H_2. Beim Ansäuern fiel die Tetrahydrosäure in voluminösen weißen Flocken aus, die auf dem Wasserbad zusammenflossen und dann zu einem festen spröden grünen Glas erstarrten. Ich habe sie nicht weiter untersucht.

II d) Kondensation der Veratroyl-propionsäure mit anderen Aldehyden.

1) mit Anisaldehyd (II, d1):

13 g Na-salz der Veratroyl-propionsäure, 7,5 g Anisaldehyd und 12 g Essigsäureanhydrid werden 24 Stunden erhitzt und das Produkt wie früher weiter gereinigt. Das erhaltene Anisal-veratryl-croton-lakton kristallisiert aus Essigester in würfelförmigen, sandfarbenen Kristallen vom FP. 146,5—147°. Ausbeute 7,4 g = 44% d. Th. 22,0 mg Sbst.: 57,5 mg CO_2, 10,5 mg H_2O.

$C_{20}H_{18}O_5$	Ber.: C 70,98%	H 5,36%
	Gef.: C 71,28%	H 5,35%.

2) mit Piperonal (II, d2):

Ein Versuch mit 13 g Na-Salz, 8,5 g Piperonal und 12 g Essigsäure-anhydrid ergab nur eine unbefriedigende Ausbeute an Lakton (1 g), vermutlich, weil sich der Aldehyd nur unvollkommen gelöst hatte und keine gute Durchmischung eingetreten war. Das Lakton kristallisiert aus Eisessig in feinen gelben, filzigen Nadeln vom FP. 229°.

20,6 mg Sbst.: 51,7 mg CO_2, 9,0 mg H_2O.

$C_{20}H_{10}O_6$	Ber.: C 68,16%	H 4,58%
	Gef.: C 68,45%	H 4,88%.

III: Synthese des 2-Benzyl-7-methoxy-1-oxo-tetralins.

Benzal-(4-methoxyphenyl)-crotonlakton (III, 1):

25 g Na-salz der Anisoyl-propionsäure, (dargestellt nach Bargellini und Giua, loc. cit.) 12 g Benzaldehyd und 24 g Essigsäure-anhydrid geben nach 6stündigem Erhitzen 21,5 g Lakton. Aus Essigester lange grüne Nadeln vom FP. 177°.

22,5 mg Sbst.: 61,1 mg CO_2, 10,1 mg H_2O.

$C_{18}H_{14}O_3$	Ber.: C 77,67%	H 5,07%
	Gef.: C 77,69%	H 5,02%.

α-(4-Methoxyphenacyl)-zimtsäure (III, 2):

Die Säure wird aus dem Lakton durch Aufspalten mit Na-karbonat erhalten. Sie kristallisiert aus Methanol als feines weißes Kristallpulver vom FP. 171°.

21,0 mg Sbst.: 56,0 mg CO_2, 10,4 mg H_2O.

$C_{18}H_{16}O_4$	Ber.: C 72,94%	H 5,44%
	Gef.: C 72,73%	H 5,54%.

α-(4-Methoxyphenacyl)-hydrozimtsäure (III, 3):

3 g Zimtsäure in 200 ccm Essigester nehmen 270 ccm H_2 auf, ber.: 224 ccm H_2. Aus Methanol werden weiße Kristalle vom FP. 127° erhalten.

26,3 mg Sbst.: 70,1 mg CO_2, 13,4 mg H_2O.

$C_{18}H_{18}O_4$ Ber.: C 72,46% H 6,08%
Gef.: C 72,69% H 6,08%.

α-Benzyl-γ-(4-methoxyphenyl)-buttersäure (III, 4)

wird durch Clemmensen-Reduktion aus der Ketosäure gewonnen (aus 4 g : 3 g), und geht unter 1 mm bei 200° über als schwach gelbes Öl, das nach 6 Tagen fest wird. Aus verd. Methanol erhält man ein weißes Kristallpulver vom FP. 77°.

31,8 mg Sbst.: 88,6 mg CO_2, 20,0 mg H_2O.

$C_{18}H_{20}O_3$ Ber.: C 76,01% H 7,09%
Gef.: C 75,99% H 7,03%.

2-Benzyl-4-methoxy-1-oxo-tetralin (III, 5)

wird aus 2 g der Buttersäure durch Behandeln mit 5 g PCl_5 erhalten, siedet unter 1 mm bei 200°, erstarrt sofort und liefert aus Methanol lange weiße Nadeln vom FP. 121°.

25,6 mg Sbst.: 75,9 mg CO_2, 12,9 mg H_2O.

$C_{18}H_{18}O_2$ Ber.: C 81,16% H 6,81%
Gef.: C 80,86% H 7,09%.

Das Dinitrophenyl-hydrazon des Tetralons kommt aus Methanol + $CHCl_3$ in orangefarbenen Kristallen heraus vom FP. 223°.

22,8 mg Sbst.: 2,56 ccm N_2 (24°, 751 mm).

$C_{24}H_{22}O_5N_4$ Ber.: N 12,55% Gef.: N 12,75%.

IVa: Synthese des 2-(4-Methoxybenzyl)-1-oxo-tetralins.

α-Phenacyl-4-methoxyzimtsäure (IV, a2)

wird erhalten durch Aufspalten des Anisal-phenyl-crotonlaktons[11]) (IV, a1) mit Soda und kristallisiert aus Methanol in gelblichweißen verfilzten Nadeln, die bei 179° schmelzen.

20,5 mg Sbst.: 54,9 mg CO_2, 9,8 mg H_2O.

$C_{18}H_{16}O_4$ Ber.: C 72,94% H 5,44%
Gef.: C 73,04% H 5,34%.

[11]) Borsche B 47,1109 ff. (1914).

α-(4-Methoxybenzyl)-γ-phenyl-buttersäure (IV, a3)

wird durch katalytische Hydrierung direkt aus der Zimtsäure erhalten. Näheres s. S. 27—28.

2-(4-Methoxybenzyl)-1-oxo-tetralin (IV, a4):

Aus 2 g der Buttersäure werden durch Behandlung mit 5 g PCl_3 1,5 g Tetralon erhalten, die bei 185° unter 1 mm übergehen und rasch erstarren. Aus Methanol erhält man weiße Schuppen vom FP. 65°.

22,7 mg Sbst.: 67,7 mg CO_2, 14,1 mg H_2O.

$C_{18}H_{18}O_2$ Ber.: C 81,16% H 6,81%
Gef.: C 81,34% H 6,94%.

Das zugehörige Dinitrophenyl-hydrazon kristallisiert aus Methanol + $CHCl_3$ in roten Tafeln vom FP. 195°.

22,5 mg Sbst.: 2,55 ccm N_2 (25°, 751 mm).

$C_{24}H_{22}O_5N_4$ Ber.: N 12,55% Gef.: N 12,88%.

IVb: Synthese des 2-Methylendioxybenzyl-1-oxo-tetralins.

Methylendioxybenzal-phenyl-crotonlakton (IV, b1):

10 g benzoylpropionsaures Natrium, 9 g Piperonal, 12 g Essigsäure-anhydrid werden 6 Stunden auf 100° erhitzt. Ausbeute an Lakton (aus Essigester umkristallisiert) 6,8 g, grüngelbes Pulver vom FP. 202°.

22,6 mg Sbst.: 61,0 mg CO_2, 8,4 mg H_2O.

$C_{18}H_{12}O_4$ Ber.: C 73,95% H 4,14%
Gef.: C 73,61% H 4,15%.

Darstellung der entsprechenden Buttersäure s. S. 28.

2-Methylendioxybenzyl-1-oxo-tetralin (IV, a4):

3 g der Buttersäure werden mit 5 g PCl_3 behandelt. Bei der Destillation unter 1 mm geht bei 200° nur ein kleiner Teil über, während der Rest schnell verkokt. Aus dem Destillat, einem dicken Öl, kann wohl durch verlustreiches Umkristallisieren aus Methanol ein krist. Produkt erhalten werden. Es wird aber darauf verzichtet und sogleich das Dinitrophenyl-hydrazon des Tetralons dargestellt, das aus CH_2Cl_2 + Methanol

kirschrote, leichte, schwammige Flitter vom FP. 247° liefert.
4,179 mg Sbst. : 9,67 mg CO_2, 1,60 mg H_2O.
24,8 mg Sbst. : 2,70 ccm N_2 (26°, 751 mm)

$C_{24}H_{20}O_6N_4$ Ber. : C 62,59% H 4,38% N 12,17%
Gef. : C 63,11% H 4,38% N 12,28%.

V: Über die Kondensation von β-(3,4-Dimethoxybenzoyl)-buttersäure mit Aldehyden.

β-(3,4-Dimethoxybenzoyl)-buttersäure: (V, 1). Über die Ausführung der Kondensation von Methylbernsteinsäureanhydrid mit Veratrol s. Borsche und Niemann (loc. cit.).

Die Ätherlösung des Kondensationsproduktes läßt nach 1 Tag 2,2 g schöner weißer Kristalle fallen. Da auf weiteres Einengen auch auf Impfen nichts mehr heraus kommt, wird mit $CaCl_2$ getrocknet. Nach 2 Tagen haben sich auf dem $CaCl_2$ 16 g bräunlicher Kristalle abgesetzt. Die Säure löst sich also in feuchtem Äther wesentlich besser als in trocknem und kommt während des Trocknens heraus. Die braunen Kristalle werden 1 mal aus Wasser umkristallisiert und zeigen danach den FP. 107 bis 108° des reinen Produktes. Beim Verestern mit Diazomethan wird daraus ein Methylester erhalten, der roh bei 74° schmilzt (wie angegeben). Damit ist bewiesen, daß die zweite, braune Fraktion mit der ersten, weißen identisch ist. Der Ester liefert ein gelbes Dinitrophenyl-hydrazon, das aus $CHCl_3$ + Methanol umkristallisiert, bei 163° schmilzt.

27,3 mg Sbst. : 3,08 ccm N_2 (25°, 745 mm)

$C_{20}H_{22}O_8N_4$ Ber. : N 12,55% Gef. : N 12,66%.

Die im Äther gelöst gebliebene Säure gibt, mit Methanol verestert und unter 1 mm bei 180° destilliert, 8,4 g eines dicken bräunlichen Öles, das wieder verseift wird. Die so erhaltene Säure wird wie vorher aus feuchtem Äther durch $CaCl_2$ gefällt. So werden 5,6 g fester Säure gewonnen. Ihr Dinitrophenyl-hydrazon zeigt nach dem Umkristallisieren den richtigen Schmelzpunkt. Beim Verdampfen des Äthers hinterbleiben 1,8 g bräunlichen Öles, die nur noch Spuren von Säure enthalten (0,3 g). Ich habe also im Ganzen 24,1 g der bei 107—108° schmelzenden Säure (V, 1) erhalten. Der geringe Rest hat sich nicht als das theoretisch mögliche Isomere (V, 2) kennzeichnen lassen.

Kondensationsversuche:

1) 3 g trockenes und fein pulverisiertes β-veratroyl-buttersaures Natrium werden mit 2 g Benzaldehyd und 5 g Essigsäure-anhydrid 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Da das Gemisch beim Erkalten nichts abscheidet, wird alles Überschüssige abgeblasen, bis kein Aldehyd mehr übergeht. Es bleibt ein sehr zäher, dunkelorangefarbener Rückstand, der mit Na-methylat aufgespalten wird: Beim Ansäuern tritt sehr intensiver Geruch nach Benzaldehyd auf. Der Aldehyd wird abgeblasen und als Dinitrophenylhydrazon gekennzeichnet. Der FP. des gelben Pulvers ist 236°, übereinstimmend mit einem Vergleichspräparat aus Benzaldehyd (237°).

2) Der Versuch wird wie vorher angesetzt, aber 16 Stunden bis zum Sieden des Essigsäure-anhydrides erhitzt. Aufarbeitung und Ergebnis wie vorher. Auch hier wird wieder das Dinitrophenylhydrazon des Benzaldehydes vom FP. = 237° erhalten.

4,310 mg Sbst.: 8,63 mg CO_2, 1,42 mg H_2O.

47,2 mg Sbst.: 8,43 ccm N_2 (24°, 751 mm).

$C_{13}H_{10}O_4N_4$ Ber.: C 54,16% H 3,69% N 19,57%
Gef.: C 54,54% H 3,53% N 20,28%.

3) Auch mit Piperonal verlief die Umsetzung äußerlich ganz ebenso und mit entsprechenden Ergebnissen: Dinitrophenylhydrazon des bei der Aufspaltung erhaltenen Aldehyds FP. 265°, während das Vergleichspräparat aus Piperonal den FP. 272° besitzt.

35,1 mg Sbst.: 5,25 ccm N_2 (26°, 765 mm).

$C_{14}H_{10}O_6N_4$ Ber.: N 16,97% Gef.: N 17,19%.

Nach diesen Ergebnissen wurden diese Versuche abgebrochen.

VI: γ-Aryl-buttersäuren aus γ-Aryl-γ-oxo-buttersäuren durch katalytische Hydrierung.

(Reduktionsschema in der letzten Formeltabelle zusammengestellt.)

Ausführung der Reduktion:

Das Pd aus 100 mg Palladiumchlorür wird durch katalytische Reduktion auf ca. 250 mg gewöhnlicher Tierkohle[12]) in wässriger Aufschlämmung niedergeschlagen. Dann wird abgesaugt, und mit dest. Wasser und Methanol gewaschen. Als Lösungsmittel für die Aryl-oxo-buttersäuren dient Essigester, weil

[12]) Tierkohle rein trocken (Merck).

sich darin die Säuren besser lösen, als in Methanol. Erst wird bei Raumtemperatur hydriert, wenn dann die H_2-Aufnahme zu langsam wird, wird mit einer elektrischen Heizplatte erwärmt, sodaß die Temperatur auf ca. 50° steigt. Die Substanzen und Lösungsmittel müssen sehr rein sein (sehr empfindlich gegen Berührung mit Gummistopfen!), da sonst die H_2-Aufnahme sehr bald aufhört.

VI, a: Reduktion von α-Phenacylzimtsäuren.

1) α-Benzyl-γ-phenyl-buttersäure aus α-Phenacyl-zimtsäure.

2,66 g reiner Phenacyl-zimtsäure ($^1/_{100}$ Mol) in 65 ccm Essigester gelöst, nahmen 720 ccm H_2 auf, ber. für 1 Mol: 224 ccm H_2. Es sind mithin 50 ccm H_2 mehr aufgenommen, als 3 Mol H_2 entspricht. Nach Abdampfen des Esters geht unter 1 mm bei 198° ein schwach gelbes Öl über, das kristallin erstarrt und dann gleich bei 53—56° schmilzt. (Von Leuchs loc. cit. ist der FP der α-Benzyl-γ-phenyl-buttersäure mit 54° angegeben). Bei einem weiteren Ansatz nahmen 8,55 g 2300 ccm H_2 auf (berechnet 720 ccm für 1 Mol H_2), dasselbe wurde bei weiteren Ansätzen beobachtet.
28,2 mg Sbst.: 82,8 mg CO_2, 17,8 mg H_2O.

$C_{17}H_{16}O_3$	Ketosäure	ber.: C 76,07%	H 6,01%.
$C_{17}H_{18}O_3$	Oxysäure	ber.: C 77,27%	H 6,87%.
$C_{17}H_{18}O_2$	Buttersäure	ber.: C 80,27%	H 7,13%.
		gef.: C 80,08%	H 7,06%.

Wird die Reduktion abgebrochen, wenn 1 Mol H_2 aufgenommen ist, erhält man Phenacyl-hydrozimtsäure. Als 8 g Ketosäure ($^3/_{100}$ Mol) 730 ccm H_2 bei 20 Grad und 765 mm aufgenommen hatten, entnahm ich einen Teil der Lösung, um ihn auf Hydrozimtsäure zu verarbeiten. Aus Methanol kristallisierte sie in weißen Nadeln vom FP. 170—172°.
21,5 mg Sbst.: 60,0 mg CO_2, 11,8 mg H_2O.

$C_{17}H_{16}O_3$	Ber.: C 76,07%	H 6,01%
	Gef.: C 76,11%	H 6,14%.

2) α-(4-Methoxybenzyl)-γ-phenyl-buttersäure aus Phenacyl-p-methoxy-zimtsäure:

2,84 g Zimtsäure in 150 ccm Essigester nehmen 450 ccm H_2 auf = 2 Mol. Aber es zeigt sich, daß im Reduktionsprodukt 2 Substanzen vorliegen: beim Einengen der Lösung kommt die eine in Kristallen heraus, während der Rest ölig bleibt. Die Kristalle werden aus CCl_4+Petroläther 40° in derben, weißen Kristallen vom FP. 87° erhalten.

22,2 mg Sbst. : 61,9 mg CO_2, 13,4 mg H_2O.

$C_{18}H_{20}O_3$	Ber. : C 76,01%	H 7,09%
	Gef. : C 76,01%	H 6,75%.

Der ölige Rest, der noch a-Phenacyl-p-methoxy-hydrozimtsäure enthält, wird nach Clemmensen zur Buttersäure reduciert. Dabei wird eine Säure erhalten vom KP. 220° unter 1 mm, die, wie vorher umkristallisiert, bei 86—87° schmilzt. Misch-FP. mit der Buttersäure aus der kat. Hydrierung 86—87°.

3) *α*-(Methylendioxy-benzyl)-*γ*-phenyl-buttersäure aus Phenacyl-methylendioxy-zimtsäure:

3,1 g Zimtsäure (Darstellung und weitere Verarbeitung s. S. 24) = $^1/_{100}$ Mol nehmen in 200 ccm Essigester 670 ccm H_2 auf. Das Reduktionsprodukt geht unter 1 mm bei 220° über als gelbes Öl, das nicht erstarrt. Es wurde nicht analysiert, sondern gleich auf das Tetralon weiterverarbeitet.

4) Katalytische Reduktion der *α*-Phenacyl-*β*²-furyl-acrylsäure.

Furyliden-phenyl-crotonlakton:

10 g benzoyl-propionsaures Natrium, 5,5 g Furfurol und 12 g Essigsäure-anhydrid werden 3 Stunden auf 100° erwärmt. Ausbeute an rohem olivgrünem Lakton 10,6 g. Durch mehrmaliges Auskochen mit Methanol verschwinden die beigemengten schwarzen Schmieren nur langsam, dabei geht viel Lakton verloren. Aus Methanol + $CHCl_3$ wird es in langen braunen Nadeln vom FP. 124° erhalten.

19,7 mg Sbst. : 54,4 mg CO_2, 7,5 mg H_2O.

$C_{15}H_{10}O_3$	Ber. : C 75,60%	H 4,24%
	Gef. : C 75,31%	H 4,25%.

α-Phenacyl-*β*²-furyl-acrylsäure

wird durch Aufspalten des Laktones mit Soda erhalten als braunes Produkt, das aber die Farbe fast vollkommen verliert, wenn man es in Methanol mit Tierkohle kocht. Große, bräunliche Nadeln, die wahrscheinlich noch verunreinigt sind mit Spuren von Ester, der sich bei dem Kochen mit Methanol und Tierkohle gebildet hat. Deshalb ist der FP. unscharf: 217 bis 223°.

22,1 mg Sbst. : 56,8 mg CO_2, 9,7 mg H_2O.

$C_{15}H_{12}O_4$	Ber. : C 70,29%	H 4,72%
	Gef. : C 70,09%	H 4,91%.

Katalytische Hydrierung der Acrylsäure:

2,5 g Säure in 150 ccm Essigester nehmen 900 ccm H_2 auf, das sind genau 4 Mol. Es wird ein farbloses Öl erhalten, das unter 1 mm bei 185° übergeht und mit Dinitrophenyl-hydrazin eine kleine Menge Niederschlag liefert. Er kristallisiert aus Methanol in langen gelben Nadeln vom FP. 125° und wurde mit folgendem Ergebnis analysiert:

20,0 mg Sbst.: 42,7 mg CO_2, 9,1 mg H_2O.

21,8 mg Sbst.: 2,40 ccm N_2 (27°, 763 mm).

Ber. für die Säure $C_{21}H_{22}O_7N_4$:

C 56,99% H 5,01% N 12,67%.

für den Ester $C_{22}H_{24}O_7N_4$:

C 57,87% H 5,30% N 12,28%.

gef.: C 58,23% H 5,09% N 12,56%.

Diese Werte deuten auf eine Bruttoformel $C_{22}H_{24}O_7N_4$, die ein CH_2 mehr enthält als die erwartete Formel $C_{21}H_{22}O_7N_4$ (Siehe theoretischer Teil). Es ist also anscheinend bei der Behandlung mit Dinitrophenyl-hydrazin in Methanol-Salzsäure der Ester der ursprünglich vorliegenden Säure gebildet worden.

Ich nehme an, daß bei der Hydrierung das erste Mol H_2 an die Äthylenbindung angelagert wird, während 2 weitere Mol in den Furolkern eintreten und der Rest die Carbonylgruppe reduciert. Das Dinitrophenyl-hydrazon würde aus einer kleinen Menge Ketonsäure stammen, die der weiteren Reduktion entgangen ist.

VI, b: Hydrierung des Benzal-phenyl-crotonlaktones:

1) 2,5 g reines Lakton ($^1/_{100}$ Mol) nehmen in 200 ccm Essigester 660 H_2 auf; ber. für 2 Doppelbindungen 450 ccm H_2. Der Rückstand, ein gelbes Öl, das sich beim Destillieren rot färbt und unter 1 mm bei 160—200° übergeht, löst sich glatt in kalter Sodalösung und wird auf Impfen mit α-Benzyl-γ-phenyl-buttersäure kristallin. Das Tetralon daraus ist ebenfalls noch rot gefärbt, zeigt aber den richtigen KP. von 180° unter 1 mm. Es kristallisiert nach dem Impfen. Das Dinitrophenyl-hydrazon daraus aus Methanol + $CHCl_3$, schmilzt bei 198—199°. Misch-FP. mit einem Vergleichspräparat: 198—199°.

2) Hydrierung des Benzal-dimethoxyphenyl-crotonlakton:

3 g reinen Laktons nehmen in 200 ccm Essigester 660 ccm H_2 auf = 3 Mole. Da das Reduktionsprodukt nicht erstarrte, habe

ich es in der üblichen Weise in das Tetralon übergeführt und dieses destilliert. Bei 1 mm geht bei 220° ein gelbes, dickes Öl über, das bald kristallin wird und einmal aus Methanol umkristallisiert bei 98—110° schmilzt (gegen 143° des reinen Ketons). Deshalb wird das Dinitrophenyl-hydrazon dargestellt, das den richtigen FP. 227° und Misch-FP. 227° besitzt.

VI c: 1) γ-Phenyl-buttersäure aus Benzoyl-propionsäure:

1,87 g reiner Säure ($^1/_{100}$ Mol) nehmen in 100 ccm Essigester 500 ccm H_2 auf = 2 Mol. Das Reduktionsprodukt siedet unter 1 mm bei 125° und hat nach dem Umkristallisieren aus Methanol den FP. 50—51°. (γ-Phenylbuttersäure FP. 51°.)

2) γ-(p-Methoxyphenyl)-buttersäure aus p-Methoxybenzoyl-propionsäure:

2,1 g Säure nehmen in 120 ccm Essigester 460 ccm H_2 auf. KP. 150° unter 1 mm. Das farblose Öl erstarrt in großen Kristallen vom FP. 51—55°.

25,1 mg Sbst.: 62,6 mg CO_2, 16,1 mg H_2O.

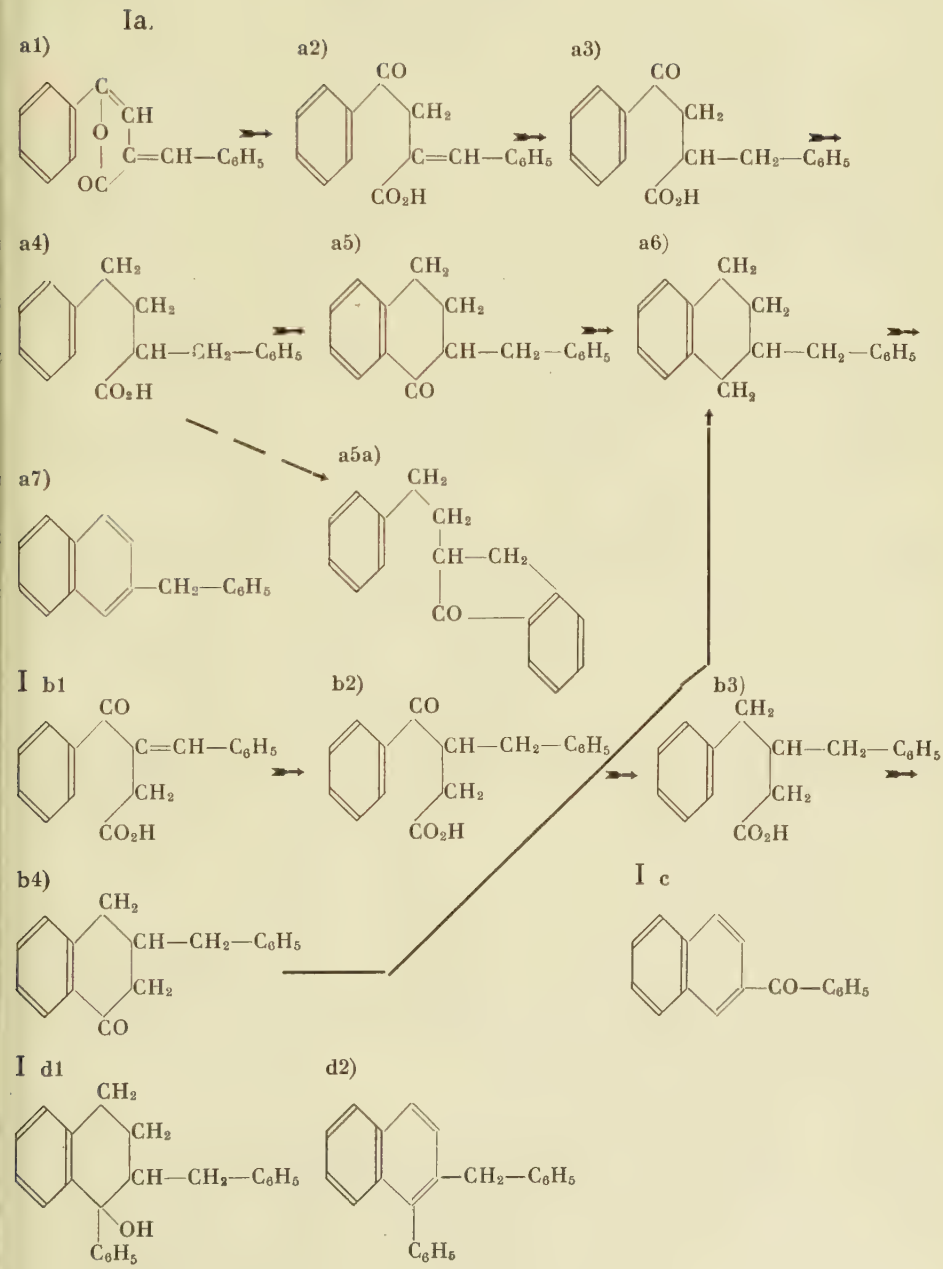
$C_{11}H_{14}O_3$ Ber.: C 68,00% H 7,26%
Gef.: C 68,02% H 7,17%.

VI d: Katalytische Hydrierung von a-Hydrinden:

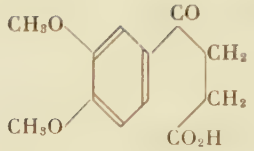
2,65 g a-Hydrindon ($^2/_{100}$ Mol) nehmen in 150 ccm Essigester 945 ccm H_2 auf, ber.: 900 ccm H_2. Das Reduktionsprodukt wurde 2 mal über Natrium destilliert. KP. 173°, angegeben: 175°

$n_D^{17} = 1{,}5390$, angegeben: $n_D^{16,4} = 1{,}5387$.

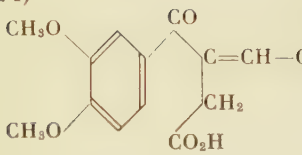
Tabelle der Formeln.



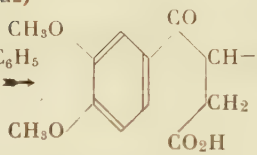
II



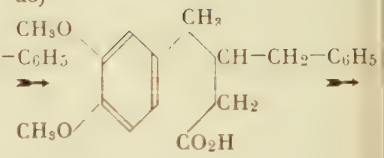
a 1)



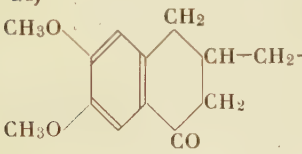
a2)



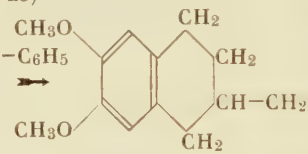
a3)



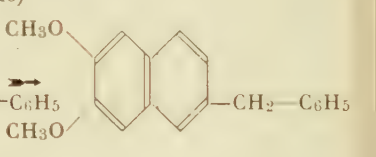
a4)



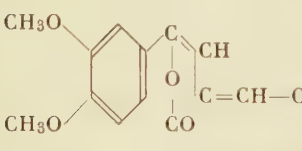
a5)



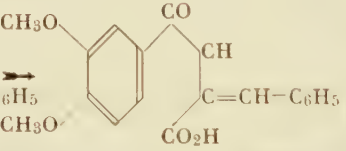
a6)



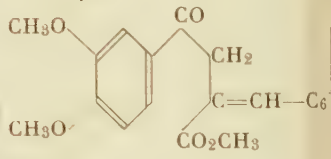
b 1)



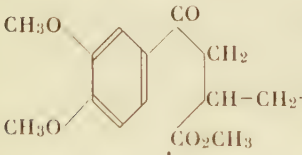
b2)



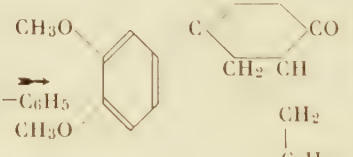
b3)



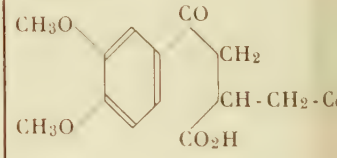
b4)



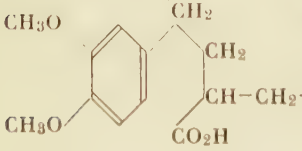
b5)



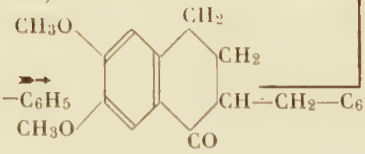
b6)



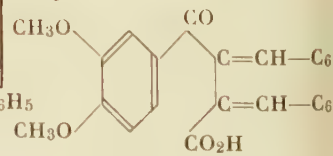
b7)



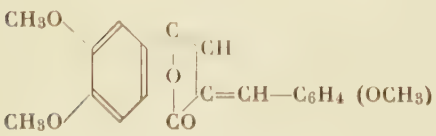
b8)



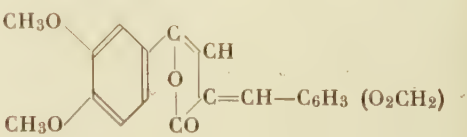
c



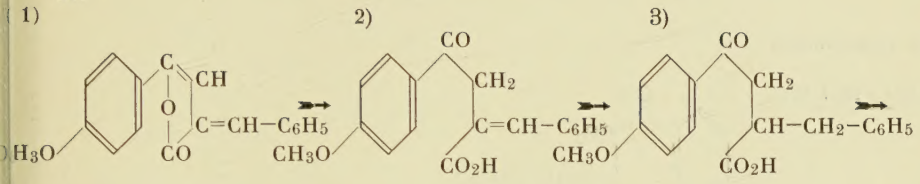
d 1)



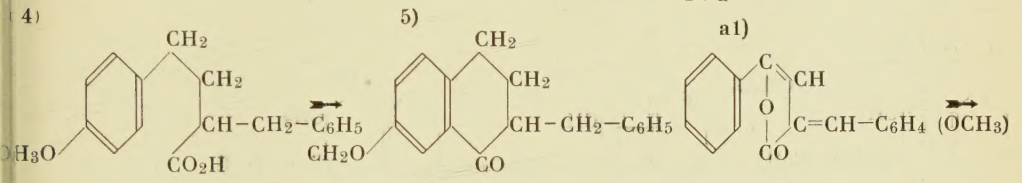
d2)

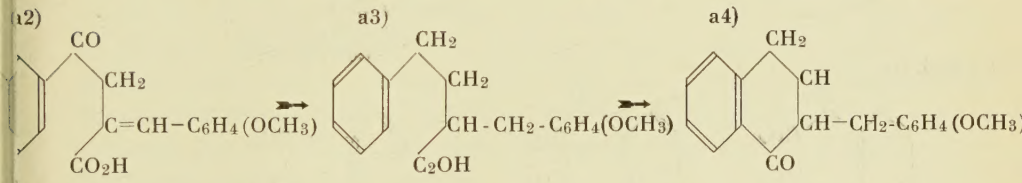


III

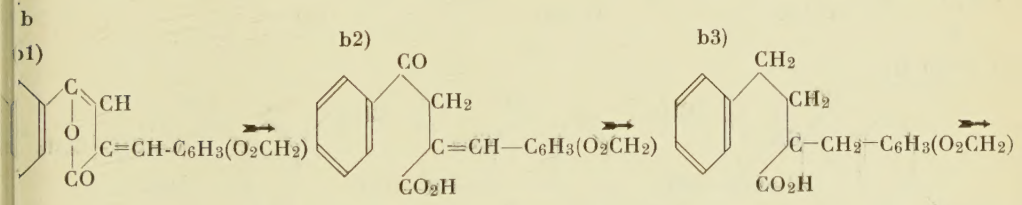

1)
2)
3)
CH
C
O
CO
C=CH−C6H5
CH3O
CO
CH2
CO2H
CH−CH2−C6H5

IVa

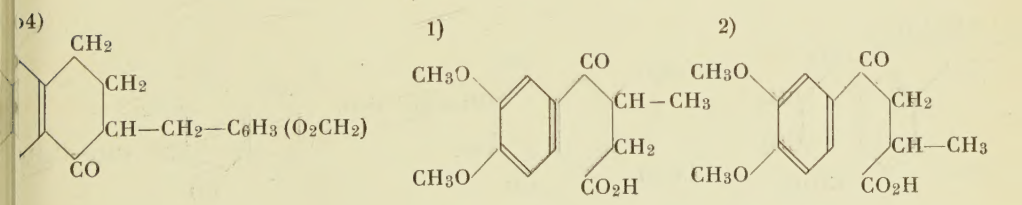

4)
5)
a1)
CH2
CH−CH2−C6H5
CH2O
CO
C=CH−C6H4 (OCH3)


a2)
a3)
a4)
CO
CH2
C=CH−C6H4 (OCH3)
CO2H
CH - CH2 - C6H4(OCH3)
C2OH
CH
CH−CH2-C6H4 (OCH3)

b


b1)
b2)
b3)
C=CH-C6H3(O2CH2)
C=CH—C6H3(O2CH2)
C—CH2—C6H3(O2CH2)

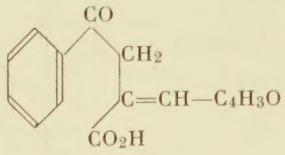
V


b4)
CH2
CH—CH2—C6H3 (O2CH2)
1)
2)
CH3O
CO
CH−CH3
CH2
CO2H

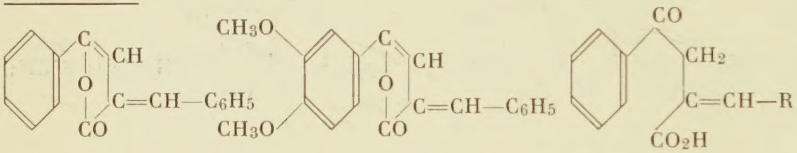
Katalytische Hydrierung.

Es verbrauchen

1) Mehr als 3 Mol H_2:

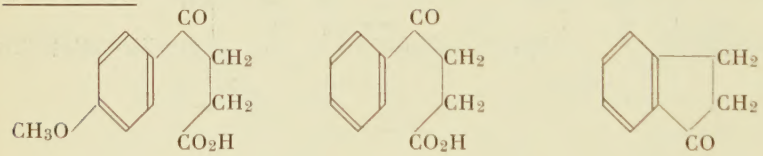


2) 3 Mol H_2:

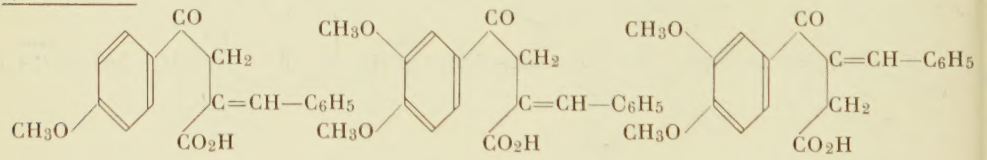


R = a: C_6H_5
b: $C_6H_4(OCH_3)$
c: $C_6H_3(O_2CH_2)$

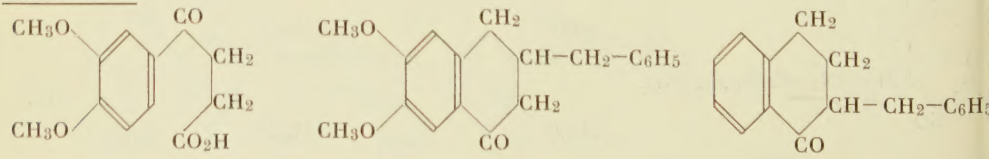
3) 2 Mol H_2:



4) 1 Mol H_2:



5) 0 Mol H_2:



Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Frankfurt am Main auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. Walther Borsche von Februar 1933 bis Oktober 1934 ausgeführt. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Walther Borsche, für die wissenschaftliche Förderung und die mannigfache Unterstützung, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Paul Hofmann, bin als Sohn des Albin Hofmann am 20. 5. 1911 in Colmar i. E. geboren und bin preußischer Staatsangehörigkeit. Nach kurzem Aufenthalt in Colmar im Elsaß, Lahr in Baden, Colmar, und Eichenberg in Thüringen kam ich nach Frankfurt am Main, wo ich Ostern 1921 in die Sachsenhäuser Oberrealschule eintrat und Ostern 1930 das Abitur ablegte. Sodann immatrikulierte ich mich an der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt a. M., wo ich am 26. 11. 1931 das erste, und am 3. 2. 1933 das zweite Verbandsexamen ablegte, um sogleich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Borsche meine Doktorarbeit zu beginnen, die ich zu Beginn des Wintersemesters 1934 beendet habe.

Meine wissenschaftlichen Lehrer an der Universität Frankfurt am Main waren :

Borsche, J. v. Braun, R. Schwarz, F. L. Hahn, G. Hahn, Wachsmuth, Meißner, Bonhoeffer, Magnus, R. Richter, Leuchs, A. Schmidt und Hatzfeld.

Ihnen allen bin ich zu großem Dank verpflichtet !